

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-183338

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl.

C23C 14/22

(21)Application number : 08-341082

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1996

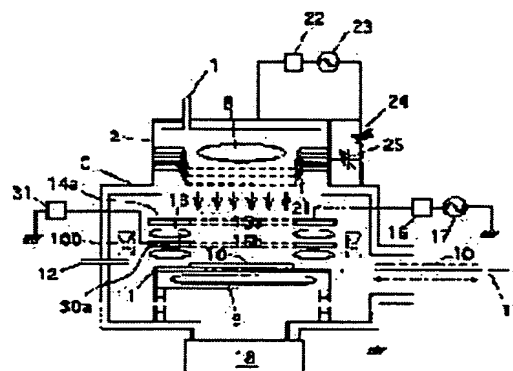
(72)Inventor : KIRIMURA HIROYA
KISHIDA SHIGEAKI
MIKAMI TAKASHI
OGATA KIYOSHI

(54) FORMATION OF COATING FILM AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating film forming method capable of forming the film good in crystallinity with good productivity at a relatively low temp. and to provide a device therefor.

SOLUTION: A gaseous starting material is plasmatized by executing the feed of high frequency electric power by a high frequency electric power feeding means (contg. a power source 17 and an electrode 14a) for exciting plasma and the feed of microwave electric power by a microwave electric power feeding means (contg. a power source 31 and an electrode 30a) for exciting plasma, furthermore, this plasma 13 is formed near the circumferential part of the article 10 to be coating-formed, and moreover, the surface of the article 10 is irradiated with an ion beam to form coating film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3087165

[Date of registration] 14.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-183338

(43)公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51)Int.Cl.⁶

C 2 3 C 14/22

識別記号

F I

C 2 3 C 14/22

D

審査請求 有 請求項の数21 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平8-341082

(22)出願日 平成 8 年(1996)12月20日

(71)出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72)発明者 桐村 浩哉

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機
株式会社内

(72)発明者 岸田 茂明

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機
株式会社内

(72)発明者 三上 隆司

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機
株式会社内

(74)代理人 弁理士 谷川 昌夫

最終頁に続く

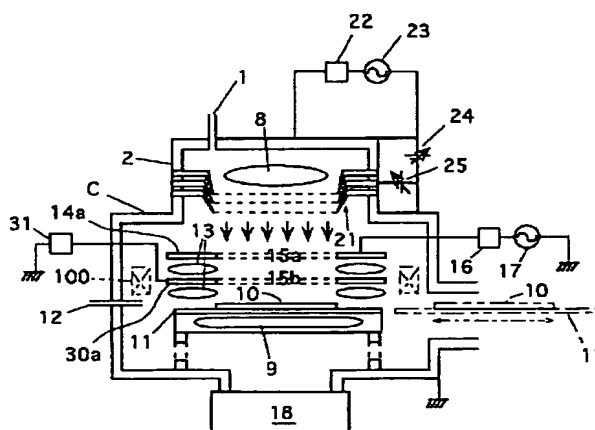
(54)【発明の名称】 成膜方法及び装置

(57)【要約】

【課題】 比較的低温下で、生産性良く、結晶性良好な膜を形成できる成膜方法及び装置を提供する。

【解決手段】 原料ガスを、プラズマ励起用高周波電力供給手段(電源17及び電極14aを含む)による高周波電力供給とプラズマ励起用マイクロ波電力供給手段

(電源31及び電極30aを含む)によるマイクロ波電力供給とを行うことによりプラズマ化し、且つ、このプラズマ13を被成膜物品10周縁部の近傍に形成するとともに、物品10表面にイオンビームを照射して膜形成する成膜方法及び装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成膜原料ガスに電力供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で被成膜物品上に膜形成する方法であって、ガスプラズマ化のための電力として高周波電力及びマイクロ波電力を用い、該プラズマを被成膜物品の周縁部の近傍に形成するとともに、該物品表面にイオンビームを照射して膜形成することを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 成膜原料ガスに電力供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で被成膜物品上に膜形成する方法であって、ガスプラズマ化のための電力として高周波電力及びマイクロ波電力を用い、該物品表面近傍の真空度を $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ とするとともに、該物品表面にイオンビームを照射して膜形成することを特徴とする成膜方法。

【請求項 3】 前記被成膜物品表面近傍の真空度を $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ とする請求項 1 に記載の成膜方法。

【請求項 4】 成膜原料ガスに電力供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で被成膜物品上に膜形成する方法であって、ガスプラズマ化のための電力として高周波電力及びマイクロ波電力を用い、該物品表面にイオンビームを照射するようにし、且つ、該プラズマのポテンシャルを制御することで該物品表面に入射するイオンビームのエネルギーを制御することを特徴とする成膜方法。

【請求項 5】 前記プラズマのポテンシャルを制御することで前記被成膜物品表面に入射するイオンビームのエネルギーを制御する請求項 1、2 又は 3 に記載の成膜方法。

【請求項 6】 前記プラズマからのイオンが前記被成膜物品に入射しないようにする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 7】 前記プラズマから前記被成膜物品に入射するイオンのエネルギーを 500 eV 以下とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 8】 前記プラズマを前記被成膜物品の表面近傍又は前記物品周縁部近傍に限定的に形成し、前記被成膜物品表面に前記プラズマから低エネルギーのラジカル種を優先的に拡散させる請求項 1 から 5 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 9】 成膜原料ガスとしてシリコン系ガスを用い、結晶性シリコン膜を形成する請求項 1 から 8 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 10】 成膜原料ガス供給手段により供給される成膜原料ガスをプラズマ励起用電力供給手段による電力供給によりプラズマ化し、支持手段に支持される被成膜物品を該プラズマに曝して該物品上に膜形成する装置であって、該被成膜物品にイオンビームを照射するための手段を備えており、該プラズマ励起用電力供給手段

は、高周波電力供給手段及びマイクロ波電力供給手段を含み、且つ、該プラズマを該被成膜物品周縁部の近傍に形成できるものであることを特徴とする成膜装置。

【請求項 11】 前記高周波電力供給手段に含まれる高周波電極として、前記被成膜物品の周縁部に対向するリング状電極、筒状電極及びコイル状電極のうちのいずれかのもを採用し、また前記マイクロ波電力供給手段に含まれるマイクロ波電極として、前記被成膜物品の周縁部に対向するリング状電極、筒状電極、コイル状電極、リジタノコイル型電極及びリング状のマイクロ波導入用アンテナのうちのいずれかのもを採用し、前記イオンビーム照射手段を該高周波電極の開口部及び該マイクロ波電極の開口部を通して前記被成膜物品にイオンビームを照射できるものとする請求項 10 に記載の成膜装置。

【請求項 12】 前記の被成膜物品に対向する電極の外周から磁場を入れる磁場形成手段を備えている請求項 11 に記載の成膜装置。

【請求項 13】 前記マイクロ波電力供給手段に含まれるマイクロ波電極が、前記被成膜物品支持手段と前記高周波電力供給手段に含まれる高周波電極との間に設けられていることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の成膜装置。

【請求項 14】 成膜原料ガス供給手段により供給される成膜原料ガスをプラズマ励起用電力供給手段による電力供給によりプラズマ化し、支持手段に支持される被成膜物品を該プラズマに曝して該物品上に膜形成する装置であって、該被成膜物品にイオンビームを照射するための手段を備えており、該原料ガス供給手段は該被成膜物品表面近傍の真空度が $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ になるように該原料ガスを供給できるものであり、該プラズマ励起用電力供給手段は、高周波電力供給手段及びマイクロ波電力供給手段を含むものであることを特徴とする成膜装置。

【請求項 15】 前記成膜原料ガス供給手段は、前記被成膜物品表面近傍の真空度が $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ になるように前記成膜原料ガスを供給できるものである請求項 10 から 13 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 16】 成膜原料ガス供給手段により供給される成膜原料ガスをプラズマ励起用電力供給手段による電力供給によりプラズマ化し、支持手段に支持される被成膜物品を該プラズマに曝して該物品上に膜形成する装置であって、該被成膜物品にイオンビームを照射するための手段及び該プラズマのポテンシャルを制御するための手段を備えており、該プラズマ励起用電力供給手段は、高周波電力供給手段及びマイクロ波電力供給手段を含むものであることを特徴とする成膜装置。

【請求項 17】 前記プラズマのポテンシャルを制御するための手段を備えている請求項 10 から 15 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 18】 前記原料ガス供給手段及び前記プラズマ励起用電力供給手段が、共に制御されて、前記プラズマからのイオンが前記被成膜物品表面に入射しないようにできるものである請求項 10 から 17 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 19】 前記原料ガス供給手段及び前記プラズマ励起用電力供給手段が、共に制御されて、前記プラズマから前記被成膜物品表面に入射するイオンのエネルギーを 500 eV 以下にできるものである請求項 10 から 17 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 20】 前記原料ガス供給手段及び前記プラズマ励起用電力供給手段が、共に制御されて、前記プラズマを前記被成膜物品の表面近傍又は前記物品周縁部近傍に限定的に形成するとともに、前記被成膜物品表面に前記プラズマから低エネルギーのラジカル種を優先的に拡散させることができるものである請求項 10 から 17 のいずれかに記載の成膜装置。

【請求項 21】 前記成膜用原料ガス供給手段が、シリコン系ガスを供給できるものである請求項 10 から 20 のいずれかに記載の成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置における各画素に設けられる TFT（薄膜トランジスタ）スイッチ等の材料として用いられ、集積回路、太陽電池等に用いられる結晶性シリコン、その他の膜を形成する成膜方法及びその方法を実施するための装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、結晶性膜の形成方法として、CVD 法、特に熱 CVD 法が多用されている。CVD 法により、例えば結晶性シリコン膜を形成するためには、通常、被成膜物品の温度を 800℃程度以上に保つ必要がある。また、真空蒸着法、スパッタ蒸着法等の PVD 法も用いられるが、この場合も、該膜を結晶性を有するものにするためには、通常、被成膜物品の温度を 700℃程度以上に保つ必要がある。

【0003】また近年では、各種 CVD 法、PVD 法により比較的低温でアモルファスシリコン膜を形成した後、後処理として、800℃程度以上の熱処理若しくは 600℃程度で 20 時間程度以上の長時間にわたる熱処理を施したり、レーザアニール処理を施して、該膜を結晶性シリコン膜とすることが行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記のように、各種 CVD 法、PVD 法により直接結晶性シリコン膜を形成する方法によっては、例えば液晶表示装置のガラス基板として比較的安価な低融点ガラスを用い、この基板上に TFT を形成するために結晶性シリコン膜を形成しようとするとき、かかる低融点ガラスを 700

℃や 800℃に保つと、熔融したり歪みが生じる等する。このように CVD 法や PVD 法で直接結晶性シリコン膜を形成する手法では耐熱性が比較的低い材質からなる物品上への成膜が困難である。

【0005】また、前記の熱処理やレーザアニール処理を後処理として行い結晶性シリコン膜を得る方法は、直接結晶性シリコン膜を形成する方法に比べて、1 工程多いため生産性が悪い。なお、レーザアニール処理はレーザ照射装置が高価であるとともに、大面積で均一性の良い膜が得られないという欠点もある。このような問題は、シリコン膜に限らず、結晶化度の高い膜を形成しようとする場合に生じる問題である。

【0006】そこで、本発明は、比較的低温下で生産性良く、結晶性良好な膜を形成できる成膜方法及び装置を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明者は研究を重ね、以下の知見、すなわち、成膜原料ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で膜形成するにあたり、該物品にイオンビームを照射し、このとき、プラズマから高エネルギー粒子（高速イオン、高速電子等）が該被成膜物品に入射するのを抑制し、或いはさらに該物品へのイオンビームの入射エネルギーを低いレベルに制御することにより、結晶成長面にダメージを与えず、その結晶成長を促すことができること、及びこのとき、原料ガスプラズマ化のために供給する電力として、高周波電力のほか、高励起で且つ高速イオンによるダメージが少ないマイクロ波電力を利用することにより、成膜速度を向上させることができるとともに、一層結晶性良好な膜が得られることを見いだした。

【0008】前記知見に基づき本発明は、次の①の成膜方法及び（a）の成膜装置を提供する。

① 成膜原料ガスに電力供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で被成膜物品上に膜形成する方法であって、ガスプラズマ化のための電力として高周波電力及びマイクロ波電力を用い、該プラズマを被成膜物品の周縁部の近傍に形成するとともに、該物品表面にイオンビームを照射して膜形成することを特徴とする成膜方法。

（a） 成膜原料ガス供給手段により供給される成膜原料ガスをプラズマ励起用電力供給手段による電力供給によりプラズマ化し、支持手段に支持される被成膜物品を該プラズマに曝して該物品上に膜形成する装置であって、該被成膜物品にイオンビームを照射するための手段を備えており、該プラズマ励起用電力供給手段は、高周波電力供給手段及びマイクロ波電力供給手段を含み、且つ、該プラズマを該被成膜物品周縁部の近傍に形成できるものであることを特徴とする成膜装置。

【0009】本発明の前記①の成膜方法及び（a）の成膜装置によると、被成膜物品の周縁部近傍にプラズマを

形成することにより、該プラズマからの高速イオン（数 100 eV 以上のエネルギーを持つイオン）や高速電子の被成膜物品への直接入射が抑制され、結晶成長面にダメージを与えず欠陥の少ない良質な結晶性膜の成長が促される。それとともに該物品表面にイオンビームを照射し、そのイオン種及びイオン加速エネルギーを適宜選択或いは調整することにより、表面励起、結晶性向上、結晶配向制御等の効果が得られ、膜構成原子の移動乃至マイグレーション (migration) が促進されて、被成膜物品上に良好な結晶性を有する膜が形成される。

【0010】この場合、比較的低温で膜成分を結晶化させることができる。また、1工程でこのような結晶性を有する膜が得られるため、成膜後の熱処理を省略することができ、生産性が良好である。さらに、イオンビーム照射を行うことにより、膜と被成膜物品との界面部分処理時、成膜中及び成膜後の表面処理時のいずれの時においても、イオン種を選択し、或いはイオン加速エネルギーを調整し、或いはこれらの組み合わせにより、膜応力制御、結晶性制御、結晶粒徑制御、結晶配向制御、膜密着力制御等を行うことができる。なお、プラズマ CVD においてプラズマ励起による反応種のエネルギーは数 eV ～数 100 eV という広範囲に及ぶため、単なるプラズマ CVD ではこのような制御を行い難い。

【0011】また、成膜原料ガスのプラズマ化を、成膜中ずっと高周波電力の供給のみにより行う場合は、これにより形成される高周波電界がプラズマに与えるエネルギー分布が比較的広範囲になること、及び、発生するプラズマ密度が比較的低いことから、得られる膜の結晶性がやや低く、また成膜速度が若干遅い傾向にあるが、マイクロ波電力を利用して原料ガスをプラズマ化することにより、プラズマに与えるエネルギー分布が狭くなって主に結晶化に必要な活性種を励起させることができるとともに、発生するプラズマ密度を増大させることができ、これにより得られる膜の結晶性及び成膜速度を向上させることができる。また、膜の被成膜物品との界面部分の結晶性を向上させることができ、これにより、極薄膜を形成する場合にも結晶性良好な膜が得られる。さらに、高周波電力を利用することにより、プラズマの点灯或いは点灯及び維持が容易になり、成膜を安定して行うことができる。

【0012】また、プラズマを被成膜物品の周縁部の近傍に形成するために、具体的には、前記 (a) の装置において、前記高周波電力供給手段に含まれる高周波電極として、前記被成膜物品の周縁部に対向するリング状電極、筒状電極及びコイル状電極のうちのいずれかのものを採用し、また前記マイクロ波電力供給手段に含まれるマイクロ波電極として、前記被成膜物品の周縁部に対向するリング状電極、筒状電極、コイル状電極、リジタノコイル型電極及びリング状のマイクロ波導入用アンテナのうちのいずれかのものを採用し、前記イオンビーム照

射手段を該高周波電極の開口部及び該マイクロ波電極の開口部を通して前記被成膜物品にイオンビームを照射できるものとするのが考えられる。

【0013】なお、「被成膜物品の周縁部に対向するリング状電極、筒状電極、コイル状電極、リジタノコイル型電極、マイクロ波導入用アンテナ」において、該電極やアンテナが被成膜物品の周縁部に対向する状態には、それらが文字通り被成膜物品周縁部に対向している場合だけでなく、被成膜物品の周縁部近傍にプラズマを形成できるようにその周縁部に臨む位置、その周縁部に関係する位置等に配置されている場合も含まれる。この点については、以下同様である。

【0014】前記リジタノコイル型電極は、通常その外周部に磁場形成手段を有するものである。また、マイクロ波電極としてリング状電極、筒状電極、コイル状電極又はリング状のマイクロ波導入用アンテナを採用する場合も、該電極の外周部から磁場を入れる磁場形成手段を設けることが考えられる。原料ガスのプラズマ化にあたり、マイクロ波電力印加に加えて磁場を形成するのは、マイクロ波電力印加によりガスをプラズマ化させる場合、高周波電力印加による場合より高真空度下でプラズマを安定維持することが困難であるが、このように電極の外周から磁場を形成することで低圧下（高真空度下）でもプラズマを形成維持し易いからである。

【0015】また、前記 (a) の装置において、前記マイクロ波電力供給手段に含まれるマイクロ波電極は、例えば前記被成膜物品支持手段と前記高周波電力供給手段に含まれる高周波電極との間に設けることができる。これは、低エネルギー、高密度且つ狭いエネルギー分布のプラズマの下での成膜を効果的に行うためには、このようなプラズマであるマイクロ波励起によるプラズマを被成膜物品に近い位置に形成することが好ましいからである。

【0016】また、前記知見に基づき本発明は、次の②の成膜方法及び (b) の成膜装置も提供する。

② 成膜原料ガスに電力供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で被成膜物品上に膜形成する方法であって、ガスプラズマ化のための電力として高周波電力及びマイクロ波電力を用い、該物品表面近傍の真空度を $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 程度とするとともに、該物品表面にイオンビームを照射して膜形成することを特徴とする成膜方法。

(b) 成膜原料ガス供給手段により供給される成膜原料ガスをプラズマ励起用電力供給手段による電力供給によりプラズマ化し、支持手段に支持される被成膜物品を該プラズマに曝して該物品上に膜形成する装置であって、該被成膜物品にイオンビームを照射するための手段を備えており、該原料ガス供給手段は該被成膜物品表面近傍の真空度が $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 程度になるように該原料ガスを供給できるものであり、該プラズマ励起用電力供給手段は、高周波電力供給

手段及びマイクロ波電力供給手段を含むものであることを特徴とする成膜装置。

【0017】本発明の前記②の成膜方法及び（b）の成膜装置によると、被成膜物品表面近傍の真空度を $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 程度という高い真空度（低圧）とすることにより、該物品表面へのイオンビームの照射を可能とし、そのイオン種及びイオン加速エネルギーを適宜選択或いは調整することにより、表面励起、結晶性向上、結晶配向制御等の効果が得られ、膜構成原子のマイグレーションが促進されて、被成膜物品上に良質な結晶性を有する膜が形成される。

【0018】また、 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 程度という高真空下でガスをプラズマ化させるため、気相反応が抑制されて不要なダストパーティクルの生成が少なくなり、被成膜物品表面への不純物の付着が抑制され、良質な結晶性膜が得られる。また、高真空下でガスをプラズマ化させるため、膜形成に寄与するラジカルの拡散域が広がり、それだけ大面積の被成膜物品上にも良質な結晶性膜を形成することができる。さらに、膜形成工程において成膜を行う容器内面等への膜付着が少なく、それだけクリーニング等のメンテナンスが容易になる。

【0019】その他の作用・効果は、前記①の方法及び前記（a）の装置と同様である。また、前記①の方法及び前記（a）の装置においても、前記被成膜物品表面近傍の真空度を $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 程度とすることができ、このとき良質な結晶性膜を一層効率良く得ることができる。また、前記知見に基づき本発明は次の③の成膜方法及び（c）の成膜装置も提供する。

③ 成膜原料ガスに電力供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で被成膜物品上に膜形成する方法であって、ガスプラズマ化のための電力として高周波電力及びマイクロ波電力を用い、該物品表面にイオンビームを照射するようにし、且つ、該プラズマのポテンシャルを制御することで該物品表面に入射するイオンビームのエネルギーを制御することを特徴とする成膜方法。

（c） 成膜原料ガス供給手段により供給される成膜原料ガスをプラズマ励起用電力供給手段による電力供給によりプラズマ化し、支持手段に支持される被成膜物品を該プラズマに曝して該物品上に膜形成する装置であって、該被成膜物品にイオンビームを照射するための手段及び該プラズマのポテンシャルを制御するための手段を備えており、該プラズマ励起用電力供給手段は、高周波電力供給手段及びマイクロ波電力供給手段を含むものであることを特徴とする成膜装置。

【0020】イオン源から例えば 100 eV 以下のイオンを引き出すことは空間電荷の働きから非常に困難であるところ、本発明の前記③の方法及び（c）の装置によると、 100 eV 以下の低エネルギーのイオンビームを制

御性良く、且つ、効率良く被成膜物品に照射することが可能となり、イオンビーム照射による表面励起、結晶性向上、結晶配向制御等の効果を妨げず、膜構成原子のマイグレーションを促進し、被成膜物品上に良質な結晶性を有する膜を得ることができる。

【0021】通常のイオンビーム照射において、イオン源の加速電圧を例えば約 100 V にしてイオンを引き出す場合、イオン源の出口付近の正の空間電荷が低エネルギーのイオンの引き出しを抑制し、十分な量のイオンを被成膜物品に照射し難い。一方、本発明の前記③の方法及び（c）の装置では、イオン源からのイオンの引き出しは加速電圧を 100 V 以上として行い（例えば $100 \text{ V} \sim 200 \text{ V}$ で引き出し）、プラズマからの電子の供給により正の空間電荷を緩和し、十分な量のイオンを被成膜物品に照射することともに、プラズマ励起用電力供給手段（より具体的にはプラズマ励起用電源等）に直流バイアスをかけることでプラズマポテンシャルを正に持ち上げ、該プラズマ中を通過するイオンのエネルギーを減じ、被成膜物品に低エネルギーのイオンビームをエネルギーの精度良く、且つ、効率良く大量に照射することが可能になる。すなわち、イオン源の加速電圧とプラズマポテンシャルの両者を制御することで、照射イオンのエネルギーを低いレベルに制御してイオン照射効果をあげることが可能となる。

【0022】その他の作用・効果は、前記①の方法及び（a）の装置の場合と同様である。前記（c）の装置において、前記プラズマポテンシャル制御手段としては、プラズマ励起用電力供給手段に接続されたフィルター及び直流バイアス印加手段等が考えられ、前記③の方法においては、具体的には、成膜原料ガスにプラズマ励起用電力を供給するとともに、直流バイアスを印加することが考えられる。

【0023】また、前記①及び②の方法並びに（a）及び（b）の装置においても、前記プラズマのポテンシャルを制御することで前記被成膜物品表面に入射するイオンビームのエネルギーを制御することができ、このとき、良質な結晶性を有する膜を一層効率良く形成することができる。前記（b）の装置においては、被成膜物品に近い方の電極（通常はマイクロ波電極）に、前記プラズマポテンシャル制御手段として、フィルター及び直流バイアス印加手段等を接続することが考えられる。フィルター及び直流バイアス印加手段等を被成膜物品に近い方の電極に接続すると、該物品に近い部分のプラズマのポテンシャルを制御することができ、被成膜物品に到達するプラズマからのイオン、エネルギーの制御を適切に行える。

【0024】なお、前記①～③の成膜方法及び（a）～（c）の成膜装置において成膜原料ガスをプラズマ化するための高周波電力及びマイクロ波電力は、プラズマ化の開始及びその後の成膜処理の間、両者を同時に共に用

いてもよいが、その他の用い方を採用してもよい。例えば、プラズマを点灯させる電力供給開始時はプラズマを点灯させやすい高周波電力をマイクロ波電力と併用し、その後の成膜中はマイクロ波電力だけ用いるというような用い方をしてもよく、高周波電力及びマイクロ波電力のそれぞれの利点を活かした様々の用い方が本発明に含まれる。

【0025】また、前記①～③の成膜方法及び(a)～(c)の成膜装置において、原料ガス供給手段及び供給される原料ガスをプラズマ化するプラズマ励起用電力供給手段を共に制御することで、換言すれば原料ガスの供給量及び該ガスをプラズマ化させる電力の大小や量を制御することで、前記プラズマからのイオンが前記被成膜物品表面に入射しないようにすること、前記プラズマから前記被成膜物品表面に入射するイオンのエネルギーを0 eVより大きく500 eV以下とすること、又は、前記プラズマを前記被成膜物品の表面近傍又は該物品周縁部近傍に限定的に形成し、前記被成膜物品表面に前記プラズマから低エネルギーのラジカル種を優先的に拡散させることができる。

【0026】なお、ラジカル種の密度は、プラズマ励起に用いる電力の周波数を調整すること等により制御することができる。また、前記①～③の成膜方法及び(a)～(c)の成膜装置において、前記イオンビームのイオン種として、不活性ガス(ヘリウム(He)ガス、ネオン(Ne)ガス、アルゴン(Ar)ガス、クリプトン(Kr)ガス、キセノン(Xe)ガス等)、反応性ガス(水素(H₂)ガス、フッ素(F₂)ガス、フッ化水素(HF)ガス等)及び膜構成元素含有ガスのうち少なくとも一種のガスを用いることができる。

【0027】前記不活性ガスイオンを照射するときには、結晶化のための物理的励起制御が可能となる。また、前記反応性ガス及び前記膜構成元素含有ガスのうち水素(H)又は(及び)フッ素(F)を含むものを用いるときには、水素原子、フッ素原子が膜中のアモルファス相の原子と結合してこれを気化し、膜の結晶化が促進されるとともに、ダングリングボンド(結晶性シリコン膜を形成する場合はシリコン-シリコンネットワーク中のダングリングボンド)や膜中欠陥が低減され、一層良質な結晶性を有する膜を形成することができる。

【0028】また、前記①～③の成膜方法及び(a)～(c)の成膜装置において、イオン種によっても異なるが、前記イオンビームを被成膜物品に対し10 eV～100 eV程度、より好ましくは20 eV～100 eV程度の低エネルギーで照射することが考えられ、このとき、イオンビームを基板に照射することによる表面励起、結晶性向上、結晶配向制御等の効果を妨げることなく一層良質な結晶性を有する膜を形成することができる。

【0029】また、前記①～③の成膜方法及び(a)～(c)の成膜装置において、前記プラズマの原料ガスと

して、膜構成元素含有ガス又は膜構成元素含有ガスのうち少なくとも一種のガスと前記のイオン原料ガスとして例示した反応性ガスのうち少なくとも一種のガスとを用いることができる。なお、イオン源内からイオンの原料ガスが成膜を行う容器内に拡散してくるため、イオンビーム照射に用いるイオンの原料ガスとして膜構成元素含有ガスを用いるときには、プラズマの原料ガスとして別途膜構成元素含有ガスを成膜容器内に導入することを省略することができることもある。

【0030】前記膜構成元素含有ガスとして、シリコン系ガス(モノシラン(SiH₄)ガス、ジシラン(Si₂H₆)ガス等の水素化シリコンガス、四フッ化シリコン(SiF₄)ガス等のフッ化シリコンガス、四塩化シリコン(SiCl₄)ガス等の塩化シリコンガス等)を用いるときは、結晶性シリコン膜を形成することができる。

【0031】また、前記①～③の成膜方法及び前記(a)～(c)の成膜装置においては、膜の種類によっても異なるが、被成膜物品の温度を室温～600℃程度にすることができ、従来に比べてこのような低温下でも良質な結晶性を有する膜を得ることができる。なお、室温より低温にするときには、形成される膜中にアモルファス成分が増加し結晶性が低くなる。

【0032】さらに、前記①～③の成膜方法及び前記(a)～(c)の成膜装置においては、より結晶性を高める必要がある場合には、膜の種類によっても異なるが、得られた結晶性膜に後処理として、300℃～600℃程度の熱処理を施すことができる。また、このように、結晶化のために行われる従来の後処理より加熱温度を低くすることができるとともに、加熱時間も短くすることができる。例えば、前記①～③の方法及び前記(a)～(c)の装置により結晶性シリコン膜を形成する場合、得られるシリコン膜中の水素濃度は $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下という通常のCVD法により得られるシリコン膜より約2桁低い値にできるため、このように低値として上述の300℃～600℃程度の熱処理を行い、ボイドの少ない一層良質な結晶性を有するシリコン膜を形成することができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は、本発明に係る成膜装置の1例の概略構成を示す図である。この装置は、プラズマ生成室Cを有し、室Cには真空排気部18が接続されるとともに、原料ガス供給部12が接続されている。原料ガス供給部12には原料ガス源、マスフローコントローラ等が含まれるが、これらについては図示を省略している。また室C内には被成膜物品保持部材11が設置され、保持部材11は被成膜物品10を搬入搬出すべく図示しない駆動部により水平往復動可能で、室C内では被成膜物品加熱用ヒータ9上に配置される。また、保持部

材11に保持される被成膜物品10周縁部に対向する位置には、対向電極として、該物品側からリング状マイクロ波電極30a及びリング状高周波電極14aが設置される。該電極30aの開口部は図1中15bで、該電極14aの開口部は図1中15aで示してある。電極30aにはマイクロ波電源31が接続されており、電極14aには整合器16を介して高周波電源17が接続されている。また、対向電極30a、14aを間にして保持部材11に対向する位置にはイオン源2が設けられている。イオン源2にはイオン源用ガス供給部1が接続されているとともに、ガスプラズマ化のために整合器22を介して高周波電源23が接続されている。なお、ガス供給部1にもガス源等が含まれるが、これらは図示を省略している。また、イオン源2は、イオンを引き出すためのここでは3枚の電極（プラズマ生成室側から加速電極、減速電極、接地電極）からなるレンズ電極系21を有している。レンズ電極系21とイオン源2の間には加速電源24及び減速電源25が接続されている。なお、イオン源2の励起方法はここでは高周波型を示しているが、この他フィラメント型、マイクロ波型等を採用できる。また、レンズ電極系は3枚電極構造に限定されず他の枚数の電極からなるものでよい。

【0034】この装置を用いて本発明方法を実施するにあたっては、被成膜物品10を保持部材11により保持してプラズマ生成室C内に搬入しヒータ9上の所定の成膜位置に設置するとともに、室C内を真空排気部18の運転にて所定真空度とする。次いで、原料ガス供給部12からプラズマ生成室C内に成膜原料ガスを導入するとともに、整合器16を介して高周波電源17からリング状高周波電極14aに高周波電力を供給すると同時に、マイクロ波電源31からリング状マイクロ波電極30aにマイクロ波電力を供給して前記導入したガスをプラズマ化し、図中13で示す位置、すなわちリング状高周波電極14a及びリング状マイクロ波電極30aに沿う被成膜物品10の周縁部の近傍位置にプラズマを形成する。成膜原料ガスとしては、膜構成元素含有ガスまたはこれに加えて反応性ガスを用いることができる。

【0035】また、イオン源2にイオン源用ガス供給部1からイオンの原料ガスを導入し、これに整合器22を介して電源23から高周波電力を供給して、図中8で示すイオン源内の位置にプラズマを発生させ、レンズ電極系21に電源24、25により適当な電圧を印加することによりプラズマ8から加速エネルギー10eV～500eV、より好ましくは20eV～300eVでイオンを引き出し、リング状対向電極14a、30aの開口部15a、15bを通して被成膜物品10に該イオンビームを照射する。イオンの原料ガスとしては不活性ガス、反応性ガス及び膜構成元素含有ガスのうち少なくとも一種のガスのイオンを用いる。

【0036】これにより、被成膜物品10上に所定の結

晶性膜が形成される。なお、成膜中は、被成膜物品10表面近傍の真空度が $1 \times 10^{-3} \text{Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{Torr}$ の範囲内になるようにプラズマ生成室内の真空度を調整する。また、被成膜物品10の温度はヒータ9によりRT（室温）～600℃に保つ。以上説明した方法及び装置によると、被成膜物品10表面近傍の真空度が低く、且つ、プラズマ13は主に物品10の周縁部に対向する位置に形成されるため、プラズマ中の高速イオン及び高速電子の物品10への入射量が少なく、しかも直接入射が抑制され、結晶成長面にダメージを与えず欠陥の少ない良質の膜の成長が促される。また、物品10にイオンビームを照射し、その物品上での照射のエネルギーは途中のエネルギーロスがあつて100eV以下の低レベルに制御されていることにより、イオンビーム照射による表面励起、結晶性向上、結晶配向制御等の効果が妨げられず膜構成原子のマイグレーションが促進されて、物品10上に良質な結晶性を有する膜が形成される。

【0037】また、成膜用原料ガスのプラズマ化を、高周波電極14aへの高周波電力の供給のみにより行う場合は、これにより形成される高周波電界がプラズマに与えるエネルギー分布がやや広範囲になること、及び、発生するプラズマ密度がやや低いことから、得られる膜の結晶性がやや低く、また成膜速度が若干遅い傾向にあるが、高周波電極14aへの高周波電力の供給とマイクロ波電極30aへのマイクロ波電力の供給を同時に行つて原料ガスをプラズマ化することにより、プラズマ13に与えるエネルギー分布が狭くなって主に結晶化に必要な活性種を励起させることができるとともに、発生するプラズマ13の密度を増大させることができ、これにより得られる膜の結晶性及び成膜速度を向上させることができる。また、得られる膜の被成膜物品10との界面部分の結晶性を向上させることができることから、極薄膜の場合にも該膜を結晶性良好なものにすることができる。さらに、高周波電力及びマイクロ波電力を同時に供給することにより、プラズマ13の点灯及び維持が容易になり、成膜を安定して行うことができる。

【0038】また、成膜中は膜を結晶化させるために物品10の温度を600℃より高くする必要はない。このことから、例えば液晶表示装置用のガラス基板として比較的融点の安価なガラスを用い、その上にTFT用等の結晶性シリコン膜を形成することもできる。また、1工程で結晶性膜が得られるため、成膜後の熱処理を省略することができ、生産性が良好である。さらに結晶性を向上させる必要があるために熱処理を加える場合にも、300℃～600℃という従来より低温で、しかも加熱時間も従来（20時間以上）より短くすることができる。

【0039】また、 $1 \times 10^{-3} \text{Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{Torr}$ という高真空度下で原料ガスをプラズマ化させるため、気相反応が抑制されて不要なパーティクルの生成

が抑制され、被成膜物品 10 への不純物の付着が抑制されて良質な結晶性膜が得られる。また、前記のとおり高真空下で原料ガスをプラズマ化するため、成膜に寄与するラジカルの拡散域が広くなり、大面積の被成膜物品 10 上にも良質な結晶性膜を形成することができる。さらにプラズマ生成室 C 内面等への膜付着が少なく、従って室 C 内のクリーニングの頻度が少なくて済む。

【0040】なお、以上の装置及び方法では、成膜原料ガスのプラズマ化を高周波電力及びマイクロ波電力の両者の投入により行っているが、支障ないのであれば、プラズマ化開始にあたっては高周波電力及びマイクロ波電力を同時に投入してプラズマの点灯、それに続くプラズマの維持を行いやすいようにし、その後の成膜処理では高周波電力の投入を停止してマイクロ波電力のみ投入すること等もできる。この点については後述する方法及び装置についても同様である。

【0041】また、図 2 は本発明に係る成膜装置の他の例の概略構成を示す図である。この装置は、図 1 に示す装置において、リング状マイクロ波電極 30 a に代えて円筒状マイクロ波電極 30 b を採用し、またリング状高周波電極 14 a に代えて円筒状高周波電極 14 b を採用したものである。その他の構成及び成膜動作は図 1 の装置と同様であり、同じ部品には同じ参照符号を付してある。

【0042】この装置によると、プラズマ 13 は、筒状電極 14 b 及び 30 b に沿った部分すなわち被成膜物品 10 の周縁部に対向する位置に形成され、図 1 に示す装置と同様の効果が得られる。また、図 3 は本発明に係る成膜装置のさらに他の例の概略構成を示す図である。この装置は、図 1 に示す装置において、リング状マイクロ波電極 30 a に代えてコイル状マイクロ波電極 30 c を採用し、またリング状高周波電極 14 a に代えてコイル状高周波電極 14 c を採用したものである。その他の構成及び成膜動作は図 1 の装置と同様であり、同じ部品には同じ参照符号を付してある。

【0043】この装置によると、プラズマ 13 は、コイル状電極 14 c 及び 30 c に沿った部分すなわち被成膜物品 10 の周縁部に対向する位置に形成され、図 1 に示す装置と同様の効果が得られる。なお、図 1 ～図 3 の装置において、マイクロ波電極及び高周波電極の両対向電極の外周からプラズマ安定維持のための磁場を入れる磁石 100（図中二点鎖線で示す）を設けてもよい。

【0044】また、図 4 は本発明に係る成膜装置のさらに他の例の概略構成を示す図である。この装置は図 1 に示す装置において、リング状マイクロ波電極 30 a に代えてリジタノコイル型電極 30 d を採用し、またリング状高周波電極 14 a に代えて円筒状高周波電極 14 b を採用したものである。リジタノコイル型電極 30 d はその外周部には電磁石コイル 19 a を有している。なお、ここでは電磁石コイルを採用しているが、永久磁石を採

用しても構わない。その他の構成は図 1 に示す装置と同様であり、同じ部品には同じ参照符号を付してある。

【0045】この装置を用いて本発明方法を実施するにあたっては、図 1 の装置によると同様に成膜を行い、但し、リジタノコイル型電極 30 d へのマイクロ波電力の供給は電磁石コイル 19 a により磁場を形成した状態で行う。プラズマ 13 は、リジタノコイル型電極 30 d 及び円筒状高周波電極 14 b に沿った部分すなわち被成膜物品 10 の周縁部に対向する位置に形成される。

【0046】この装置によると、図 1 に示す装置を用いた場合と同様の効果が得られる。さらにリジタノコイル型電極 30 d を採用することで、マイクロ波の周波数に無関係にコイルの直径を大きくすることができるため、大口径のプラズマを形成することができ、大面積の被成膜物品上にも容易に成膜を行うことができる。また、図 5 は本発明に係る成膜装置のさらに他の例の概略構成を示す図である。この装置は図 1 に示す装置において、リング状マイクロ波電極 30 a に代えてリング状のマイクロ波導入用アンテナ 30 e を採用し、リング状高周波電極 14 a に代えて円筒状高周波電極 14 b を採用したものである。さらに、プラズマ生成室 C 外の、アンテナ 30 e の外周部に対向する位置には、低圧下でプラズマを安定維持するためにプラズマ密度を高くするような磁場を形成できる電磁石コイル 19 b が設けられている。なお、ここでは電磁石コイルを採用しているが、永久磁石を採用しても構わない。その他の構成は図 1 に示す装置と同様であり、同じ部品には同じ参照符号を付してある。

【0047】この装置を用いて本発明方法を実施するにあたっては、図 1 の装置によると同様にし、但し、リング状のマイクロ波導入用アンテナ 30 e へのマイクロ波電力の供給は電磁石コイル 19 b により磁場を形成した状態で行う。プラズマ 13 は、リング状アンテナ 30 e 及び円筒状高周波電極 14 b に沿った部分すなわち被成膜物品 10 の周縁部に対向する位置に形成される。

【0048】この装置によると図 1 に示す装置と同様の効果が得られる。なお、ここでは、マイクロ波電極の構造と高周波電極の構造の組み合わせとして図 1 ～図 5 の組み合わせのみを示したが、マイクロ波電極としてリング状電極 30 a、筒状電極 30 b、コイル状電極 30 c、リジタノコイル型電極 30 d 及びリング状マイクロ波導入用アンテナ 30 e のうちの任意の電極を備え、高周波電極としてリング状電極 14 a、筒状電極 14 b 及びコイル状電極 14 c のうちの任意の電極を備えた成膜装置とすることができる。マイクロ波電極がリング状電極 30 a、筒状電極 30 b、コイル状電極 30 c のうちのいずれかであるときは、マイクロ波電極及び高周波電極の両対向電極の外周からプラズマ安定維持のための磁場を入れる磁石を設けてもよい。

【0049】また、図 6 は本発明に係る成膜装置のさら

に他の例の概略構成を示す図である。この装置は、図 1 に示す装置において、リング状マイクロ波電極 30a に、マイクロ波電源 31 に並列してマイクロ波フィルタ F 及び直流バイアス電源 B からなる直列回路を接続したものである。その他の構成は図 1 の装置と同様であり、同じ部品には同じ参照符号を付してある。

【0050】この装置を用いて本発明方法を実施するにあたっては、図 1 に示す装置によると同様にし、但し、プラズマ励起のためにリング状マイクロ波電極 30a にマイクロ波電源 31 よりマイクロ波電力を供給する際、これに加えてマイクロ波フィルタ F を介してバイアス電源 B より正の直流バイアスを印加する。これにより、プラズマポテンシャルを正に持ち上げ、該プラズマ中を通過するイオンのエネルギーを減じ、被成膜物品 10 に十分な量の低エネルギーのイオンを照射することができる。また、マイクロ波フィルタ F 及びバイアス電源 B を採用しない場合には通常困難である 100 eV 以下の低エネルギーのイオンビームの照射をエネルギー精度よく行うことができ、良質な結晶性を有する膜を効率良く形成することができる。その他は図 1 に示す装置を用いた場合と同様の効果が得られる。

【0051】なお、図 2～図 5 の装置、及びマイクロ波電極と高周波電極の組み合わせがこれらと異なる前述の各装置においても、このようにマイクロ波フィルタ F 及びバイアス電源 B を用いることができ、これによりプラズマポテンシャルを制御することで被成膜物品に照射されるイオンビームのエネルギーを低レベルに制御することができる。

【0052】次に、本発明に係る成膜装置のさらに他の例を図 7 を参照して説明する。この装置は、成膜室 C' を有し、その内部に高周波電極 14 及びこれに対向する接地電極 11' を設置してあり、電極 11' は被成膜物品 10 を支持するホルダを兼ねており、内部に物品加熱用ヒータ 9' を内蔵している。成膜室 C' は真空排気部 18' により所望の真空度に排気でき、ガス供給部 12' から成膜用原料ガスを供給できる。

【0053】高周波電極 14 には整合器 16' を介して高周波電源 17' を接続してある。また、室 C' 壁のプラズマ生成領域対応位置にはマイクロ波透過用セラミック窓 311 が設けられ、窓 311 にはマイクロ波電源 31 が接続されて、該窓 311 を介して成膜室 C' 内にマイクロ波電力を供給できるようになっている。なお、このようなマイクロ波導入手段のほか、室 C' 内へマイクロ波導入用アンテナを挿入していてもよい。また、成膜室 C' には、ホルダ 11' 上の被成膜物品 10 に対し

イオンビームを照射するためのイオン源 2' を付設してある。このイオン源 2' は図 1 に示す装置におけるイオン源 2 と同構造、作用のものである。

【0054】この装置を用いて本発明方法を実施するにあたっては、被成膜物品 10 を成膜室 C' 内に搬入してホルダ 11' に設置する。また、成膜室 C' 内を真空排気部 18' の運転にて排気する一方、ガス供給部 12' から成膜室内に成膜原料ガスを導入する。原料ガスの導入を制御することで、或いは原料ガス導入と排気部 18' による排気を制御することで、被成膜物品 10 表面近傍の真空度を $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ の範囲のものに維持しつつ、また、被成膜物品 10 の温度を室温～600℃に保ちつつ、電極 14、11' 間に高周波電源 17' から整合器 16' を介して高周波電力を供給すると同時にマイクロ波電源 31 からマイクロ波透過用セラミック窓 311 を介して成膜室 C' 内にマイクロ波電力を供給して成膜原料ガスをプラズマ化し、さらに、イオン源 2' から被成膜物品 10 へ向けイオンビームをイオン加速エネルギー 10 eV～500 eV、さらに好ましくは 20 eV～300 eV で照射し、かくしてこのプラズマ 13 の下で物品 10 表面に結晶性膜を形成する。

【0055】この装置及び手法による膜形成では、既述の図 1 から図 6 の各装置による膜形成の場合と同様、比較的低温下で良質の結晶性膜を高速で形成することができるのであるが、図 7 の装置による膜形成では、 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ という高真空下でガスをプラズマ化させるため、気相反応が抑制されて不要なダストパーティクルの生成が少なくなり、被成膜物品 10 表面への不純物の付着が抑制され、良質な結晶性膜が得られる。また、高真空下でガスをプラズマ化させるため、膜形成に寄与するラジカルの拡散域が広がり、それだけ大面積の被成膜物品上にも良質の結晶性膜を形成することができる。さらに、成膜工程において成膜を行う容器 C' 内面等への膜付着が少なく、それだけクリーニング等のメンテナンスが容易になる。

【0056】次に、図 1～図 7 の装置を用いて結晶性シリコン膜を形成した本発明方法実施の具体例及びその結果得られた結晶性シリコン膜の諸特性について説明する。併せて、従来の平行平板型プラズマ CVD 装置を用いてシリコン膜を形成した比較例 1、及び図 1 の装置を用い、プラズマ励起用電力として高周波電力のみを供給してシリコン膜を形成した比較例 2 についても説明する。

実施例 1 (図 1～図 5 の装置による)

被成膜物品

無アルカリガラス基板及び

シリコンウエハ<100>のそれぞれ

プラズマ励起用電力

周波数 13.56MHz の高周波電力

周波数 2.45GHz のマイクロ波電力

原料ガス	SiH ₄ 50%
	H ₂ 50%
真空度	1×10 ⁻⁴ Torr
イオンビームイオン種	H ₂ ガスイオン
照射エネルギー	10eV~100eV
成膜温度	300℃
成膜膜厚	1000Å~2000Å
成膜速度	200~300Å/min
実施例 2 (図 6 の装置による)	
被成膜物品	無アルカリガラス基板及び シリコンウエハ<100>のそれぞれ
プラズマ励起用電力	周波数13.56MHzの高周波電力 周波数2.45GHz のマイクロ波電力
バイアス電圧	10~100V
原料ガス	SiH ₄ 50%
	H ₂ 50%
真空度	1×10 ⁻⁴ Torr
イオンビームイオン種	H ₂ ガスイオン
照射エネルギー	10eV~100eV
成膜温度	300℃
成膜膜厚	1000Å~2000Å
成膜速度	200~300Å/min
実施例 3 (図 7 の装置による)	
被成膜物品	無アルカリガラス基板及び シリコンウエハ<100>のそれぞれ
プラズマ励起用電力	周波数13.56MHzの高周波電力 周波数2.45GHz のマイクロ波電力
原料ガス	SiH ₄ 50%
	H ₂ 50%
真空度	1×10 ⁻⁴ Torr
イオンビームイオン種	H ₂ ガスイオン
照射エネルギー	10eV~100eV
成膜温度	300℃
成膜膜厚	1000Å~2000Å
成膜速度	200~300Å/min
比較例 1 (平行平板型プラズマCVD装置)	
被成膜物品	無アルカリガラス基板及び シリコンウエハ<100>のそれぞれ
プラズマ励起用電力	周波数13.56MHzの高周波電力
原料ガス	SiH ₄ 50%
	H ₂ 50%
真空度	2×10 ⁻¹ Torr
成膜温度	300℃
成膜膜厚	2000Å

比較例 2 (図 1 の装置)

図 1 の装置を用い、プラズマ励起用電力として周波数 13.56MHz の高周波電力のみを用いた他は、前記実施例 1 と同様にして膜厚 1000Å~2000Å のシリコン膜を形成した。成膜速度は約 100Å/min であった。

【0057】次に、前記実施例 1、2、3 及び比較例 1、2 より得られた各シリコン膜について、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR)、X 線回折分析 (XRD) 及びレーザラマン分光分析により水素濃度測定及び結晶性評価を行い、ホール移動度測定を行うことでデバイス特性を評価した。また、後処理として熱処理を施

し、結晶構造の変化を調べた。

・FT-IR

波数 2000 cm^{-1} の Si-H (Stretching-band) 吸収ピーク積分強度から膜中の水素濃度を定量分析したところ、実施例 1 による膜サンプル及び実施例 3 による膜サンプルは $1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以下であり、また実施例 2 による膜サンプルは $8 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ であるのに対し、比較例 1 による膜サンプルは $2 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ であり、比較例 2 による膜サンプルは $3 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ であった。このように本発明実施例 1、2、3 により得られた膜サンプルは比較例 1、2 によるものより水素濃度が少なく、また、バイアス電圧印加によりプラズマポテンシャルを制御してイオンビーム照射を行った実施例 2 による膜サンプルは実施例 1、3 によるものより水素濃度が少なかった。

・XRD

実施例 1、2、3 及び比較例 2 による全ての膜サンプルは、111 面 ($2\theta = 28.2^\circ$) 及び 220 面 ($2\theta = 47.2^\circ$) からのピークが検出され、シリコン (cubic) の結晶性が確認された。本発明実施例 1、2、3 により得られた膜サンプルは比較例 2 による膜サンプルよりこれらのピーク強度が強かった。また、実施例 2 による膜サンプルは実施例 1 及び 3 によるものよりピーク強度が強かった。一方、比較例 1 による膜サンプルはアモルファス構造であることが確認された。

・レーザラマン分光分析

実施例 1 による膜サンプル及び実施例 3 による膜サンプルは、結晶化シリコンによるピーク (ラマンシフト = $515 \sim 520\text{ cm}^{-1}$ のピーク) を検出し、 $1000\text{ Å} \sim 3000\text{ Å}$ の結晶粒が認められた。また、実施例 2 による膜サンプルは、 $2000\text{ Å} \sim 3000\text{ Å}$ の結晶粒が認められた。また、比較例 2 による膜サンプルは、 $500\text{ Å} \sim 2000\text{ Å}$ の結晶粒が認められた。一方、比較例 1 による膜サンプルはアモルファス構造によるピーク (ラマンシフト = 480 cm^{-1}) が検出された。

・熱処理

実施例 1、2、3 及び比較例により得られた各膜サンプルに後処理として 500°C 、8 時間の真空中での熱処理を施したところ、比較例 1 による膜サンプルはアモルファス構造のままに結晶化しなかったが、実施例 1、2、3 及び比較例 2 のものでは結晶粒径が増大した。実施例 1 によるものでは $1000\text{ Å} \sim 3000\text{ Å}$ から $2000\text{ Å} \sim 4000\text{ Å}$ へ、実施例 2 によるものでは $2000\text{ Å} \sim 3000\text{ Å}$ から $3000\text{ Å} \sim 5000\text{ Å}$ へ、実施例 3 によるものでは $1000\text{ Å} \sim 3000\text{ Å}$ から $2000\text{ Å} \sim 4000\text{ Å}$ へ、比較例 2 によるものでは $500\text{ Å} \sim 2000\text{ Å}$ から $1000\text{ Å} \sim 3000\text{ Å}$ へ、それぞれ結晶粒径が増大した。

・ホール移動度

比較例 1 による膜サンプルが $0.1\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のホ

ール移動度を示したのに対し、実施例 1 及び 3 による膜サンプルでは結晶粒径 1000 Å のもので $5\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、結晶粒径 3000 Å のもので $100\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のホール移動度を示し、実施例 2 による膜サンプルでは $100 \sim 200\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、比較例 2 による膜サンプルでは $50 \sim 80\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のホール移動度をそれぞれ示した。

【0058】以上の結果から、本発明実施例 1、2、3 では平行平板型プラズマ CVD 装置を用いた比較例 1 によっては得られなかった極めて結晶性良好なシリコン膜が 300°C という低温下で得られたことが分かる。また、本発明実施例 1、2、3 では、膜厚 $1000\text{ Å} \sim 2000\text{ Å}$ という極薄膜であるにもかかわらず、高周波電力のみにより原料ガスをプラズマ化した比較例 2 より結晶性良好な膜を高速で形成できたことが分かる。

【0059】なお、ここでは図 1～図 7 の装置についての結果を示したが、図 1～図 6 の装置において高周波電極とマイクロ波電極との組み合わせがこれらと異なる前述の各装置についても同様の結果が得られる。

【0060】

【発明の効果】本発明によると、比較的低温下で生産性良く、結晶性良好な膜を形成できる成膜方法及び装置を提供することができる。さらに説明すると、本発明によると次のような効果が得られる。

- ① 成膜用原料ガスプラズマ化のために供給する電力として、高周波電力に加えてマイクロ波電力を用いるため、極薄膜の場合にも結晶性良好な膜が得られ、且つ成膜速度を向上させることができる。
- ② 比較的低温下で結晶性膜が得られるため、例えば低融点ガラスのような耐熱性の低い材質からなる被成膜物品上にも膜形成でき、被成膜物品の選択範囲が広がる。
- ③ 1 工程で良質な結晶性膜が得られるため、成膜後の熱処理を省略することができ、生産性が良好である。
- ④ より結晶性を高める必要がある場合にも、後処理として行う熱処理の温度を低くすることができ、また加熱時間も短くすることができる。
- ⑤ プラズマを被成膜物品周縁部の近傍に形成するときには、該物品への不要なダストパーティクルの付着が抑制され、歩留りが向上する。
- ⑥ 被成膜物品表面近傍の真空度を $1 \times 10^{-3}\text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-8}\text{ Torr}$ にしてプラズマを形成するときには、膜形成に寄与するラジカルの拡散域が広がり、大面積の被成膜物品上にも結晶性膜を容易に形成できる。また、気相反応が抑制されて不要なダストパーティクルの生成が少なくなり、良質な結晶性を有する膜を一層効率良く形成できるとともに、成膜を行う容器内のクリーニング等のメンテナンスの負担が軽減される。
- ⑦ プラズマポテンシャルを制御してイオンビームの照射エネルギーを制御するときには、エネルギー 100 eV 以

下の低エネルギーのイオンビームを大量にしかもエネルギー精度良く照射することができ、良質な結晶性を有する膜を一層効率良く形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る成膜装置の 1 例の概略構成を示す図である。

【図 2】本発明に係る成膜装置の他の例の概略構成を示す図である。

【図 3】本発明に係る成膜装置のさらに他の例の概略構成を示す図である。

【図 4】本発明に係る成膜装置のさらに他の例の概略構成を示す図である。

【図 5】本発明に係る成膜装置のさらに他の例の概略構成を示す図である。

【図 6】本発明に係る成膜装置のさらに他の例の概略構成を示す図である。

【図 7】本発明に係る成膜装置のさらに他の例の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

1 イオン源用ガス導入口

2、2' イオン源

21 レンズ電極系

22、16、16' 整合器

23、17、17' 高周波電源

24 加速電源

25 減速電源

30a リング状マイクロ波電極

30b 筒状マイクロ波電極

30c コイル状マイクロ波電極

30d リジタノコイル型電極

30e リング状マイクロ波導入用アンテナ

31 マイクロ波電源

311 マイクロ波透過用セラミック窓

8 イオン源内プラズマ

9、9' 被成膜物品加熱用ヒータ

10 被成膜物品

11 被成膜物品保持部材

11' 接地電極兼ホルダ

12、12' 成膜原料ガス供給部

13 イオン原料ガスプラズマ

14 高周波電極

14a リング状高周波電極

14b 円筒状高周波電極

14c コイル状高周波電極

15a リング状高周波電極 14a の開口部

15b リング状マイクロ波電極 30a の開口部

18、18' 真空排気部

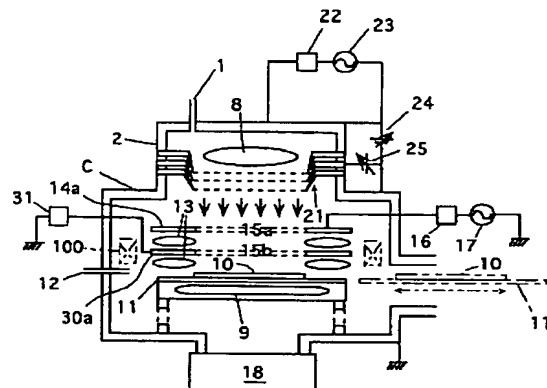
19a、19b 電磁石コイル

F マイクロ波フィルタ

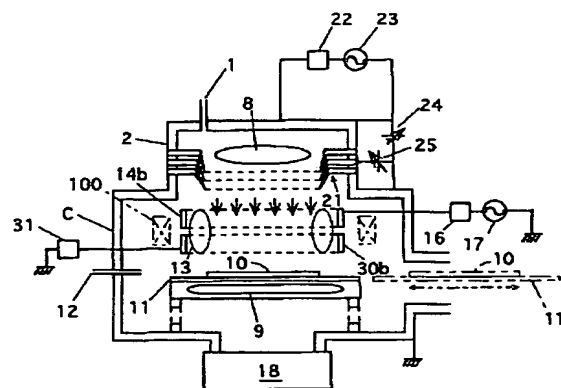
B バイアス電源

C、C' プラズマ生成室

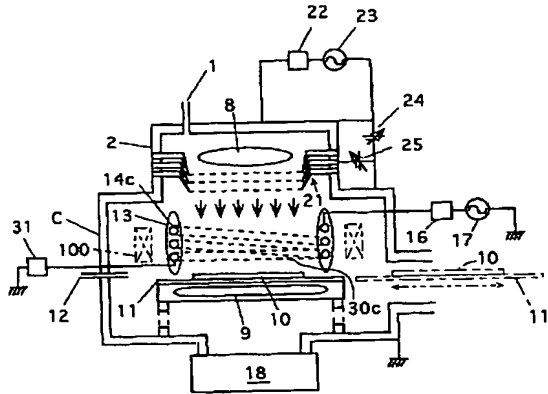
【図 1】



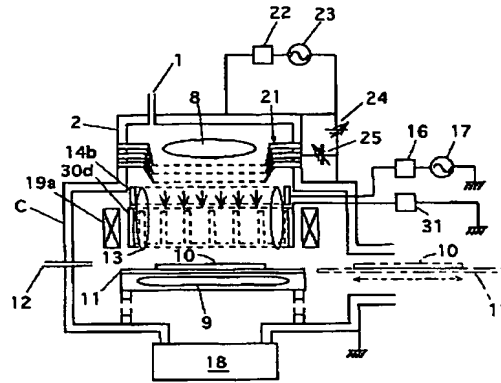
【図 2】



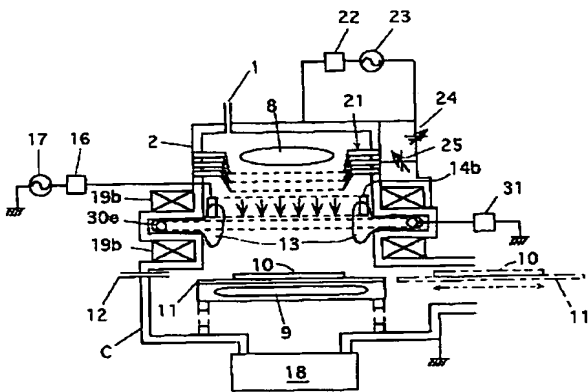
【図 3】



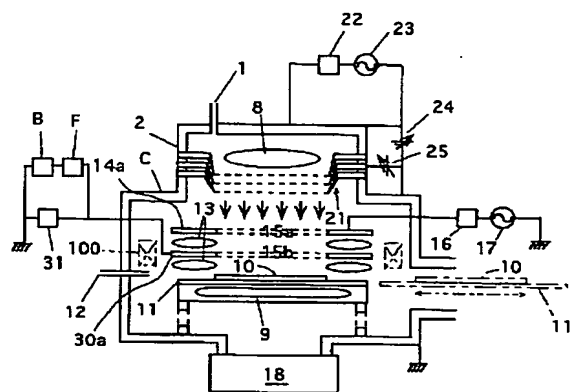
【図 4】



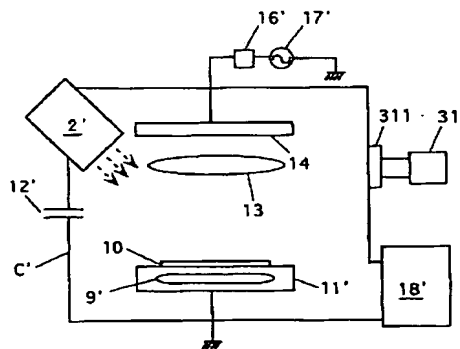
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72) 発明者 緒方 潔

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機
株式会社内